



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 100 47 435 A 1**

(5) Int. Cl.?
C 07 C 249/04

C 07 C 251/44
// (B01J 29/89,
101:32)(B01J 29/89,
101:90)(B01J 31/10,
101:60)

(71) Anmelder:
Degussa AG, 40474 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
Schiffer, Thomas, Dr. Dipl.-Chem., 45721 Haltern,
DE; Thiele, Georg, Dr. Dipl.-Chem., 63450 Hanau,
DE; Hasenzahl, Steffen, Dr., 63477 Maintal, DE

(21) Aktenzeichen: 100 47 435.7
(22) Anmelddetag: 26. 9. 2000
(43) Offenlegungstag: 11. 4. 2002

DE 100 47 435 A 1

DE 100 47 435 A 1

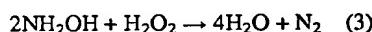
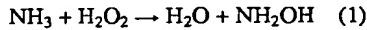
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Verfahren zur Herstellung von Oximen
(55) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oximen aus Carbonylverbindungen, Wasserstoffperoxid und Ammoniak in Gegenwart eines Katalysatorsystems, welches aus mindestens einer Komponente auf Basis von Titan, Silizium und Sauerstoff aufgebaut ist und mindestens aus einer weiteren Komponente auf Basis eines sauren Festkörpers, enthält ein organisches oder anorganisches Trägermaterial, wobei entweder das Trägermaterial selbst lewis- oder brönstedsaure Eigenschaften besitzt oder auf das Trägermaterial entsprechende lewis- oder brönstedsaure funktionelle Gruppen aufgebracht werden, besteht.

DE 100 47 435 A 1

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft ein katalytisches Verfahren zur Herstellung von Oximen. Dabei wird eine Carbonylverbindung, vorzugsweise ein Cycloalkanon mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen, in flüssiger Phase an einem heterogenen Katalysatorsystem, welches aus zwei oder mehr Komponenten besteht, wovon mindestens eine der Komponenten aus mindestens einem porösen, titanhaltigen Festkörper und mindestens eine zweite Komponente aus einem sauren Festkörper besteht, mit Ammoniak und Wasserstoffperoxid umgesetzt (Ammoximation).
- [0002] In den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 208 311, EP-A-0 267 362 und EP-A-0 299 430 sowie in der amerikanischen Patentschrift US 4 794 198 wird die Darstellung und Aktivierung eines Katalysators auf Basis von Titan, Silizium und Sauerstoff sowie dessen Verwendung zur Synthese von Oximen ausgehend von Aldehyden oder Ketonen wie beispielsweise Cyclohexanon durch Umsetzung mit Wasserstoffperoxid und Ammoniak beschrieben. Die Katalysatoren weisen üblicherweise ein Verhältnis Silizium : Titan größer 30 auf. Ein typischer Vertreter ist der Titansilikat TS1.
- [0003] Während die Synthese kleiner aliphatischer und cycloaliphatischer Oxime ausgehend von Ketonen mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen wie zum Beispiel Cyclopentanon und Cyclohexanon gute Ergebnisse an zahlreichen, gemäß oben genannten Schriften dargestellten und aktivierte Titansilikaten als Katalysator liefert, fallen die Resultate bei größeren oder sterisch anspruchsvolleren Carbonylverbindungen wie zum Beispiel Acetophenon und Cyclododecanon deutlich schlechter aus. Insbesondere sind die Reaktionsgeschwindigkeit, der Umsatz der eingesetzten Carbonylverbindung und die Ausbeute bezüglich Wasserstoffperoxid (zur Ammoximation verwendete H_2O_2 : Gesamtmenge benötigtes $H_2O_2 \cdot 100\%$) bei diesen Versuchen unbefriedigend.
- [0004] Werden bei Cyclohexanon in den Beispielen der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 267 362 Umsätze von über 90% bei einem Peroxidverlust von unter 10% erzielt (Beispiele 22 und 24), so werden bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen mit Acetophenon nur noch Umsätze von 50,8% bei einem Peroxidverlust von 48,9% erreicht. Die Umsetzung von Cyclododecanon wird in der genannten Anmeldung beansprucht, jedoch kein konkretes Beispiel zu Umsatz und Peroxidverlust angegeben.
- [0005] Die deutlich schlechteren Ergebnisse bei großen oder sterisch anspruchsvollen Carbonylverbindungen lassen sich unter anderem darauf zurückführen, dass große Carbonylverbindungen wie Cyclododecanon nicht oder nur langsam durch die Poren des Titansilikat-Katalysators dringen können. Dadurch kann es zu einer räumlichen Trennung der Teilschritte Hydroxylaminbildung (1) und Oximierung des Ketons (2) (in den Reaktionsgleichungen dargestellt am Beispiel des Cyclododecanons (CDON)), kommen.
- [0006] Die unproduktive Zersetzung des Hydroxylamins mit vorhandenem Wasserstoffperoxid, formal dargestellt als stöchiometrische Gleichung (3), kann zu einem erheblichen Anteil als Konkurrenzreaktion auftreten, was vor allem die Ausbeute bezogen auf das Peroxid senkt.



- [0007] Enichem beansprucht in der deutschen Patentanmeldung DE 195 21 011 A1 (entspricht US 5 498 793) ein amorphes Siliziumdioxid als Cokatalysator zur Ammoximation von Acetophenon und Cyclododecanon. Durch Zugabe von amorphem Siliziumdioxid lässt sich danach der Umsatz bei Cyclododecanon nach 8 Stunden Reaktionszeit auf 85,5% beziehungsweise 85,2 % steigern (DE 195 21 011, Beispiele 5 und 6) im Vergleich zu 76,6% ohne Cokatalysator. Die Peroxidausbeute steigt gleichzeitig von 65,8% auf 71,4% beziehungsweise 72,3% an.
- [0008] Das von Enichem beschriebene Verfahren führt zu einer leichten Verbesserung von Umsatz und Peroxidausbeute, doch weist die beschriebene Reaktionsführung mehrere Nachteile auf, die einen technischen Einsatz unwirtschaftlich erscheinen lassen:

- Die Menge an Katalysator und an Cokatalysator bezogen auf das eingesetzte Keton ist in den Beispielen mit je bis zu 25 Gew.-% bei Versuchen mit Cyclododecanon sehr hoch.
- Trotz der hohen Katalysatorkonzentration ist die Umsatzrate gering und die Reaktion langsam.
- Auch nach einer Gesamtreaktionszeit von 8 Stunden liegt die Oxim-Ausbeute noch weit von einem vollständigen Umsatz entfernt (als vollständig kann ein Umsatz von etwa 99%, nach Möglichkeit über 99,5% angesehen werden).

- [0009] Als Umsatzrate ergibt sich über die 8 Stunden Reaktionszeit ein Mittelwert von 7,10 beziehungsweise 7,13 mg Oxim/(g Kat · min) gegenüber 6,38 mg Oxim/(g Kat · min) ohne amorphes Siliziumdioxid als Cokatalysator.
- [0010] Hohe Umsatzraten, die zu einem vollständigen Umsatz führen, sind für einen technischen Einsatz bei größeren Ringen wie zum Beispiel bei Cyclododecanon sehr wichtig, da sich mit steigendem Molekulargewicht das unumgesetzte Keton vom entsprechenden Oxim nur noch mit großem technischen Aufwand abtrennen lässt.
- [0011] Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren aufzufinden, bei dem die Ammoximation mit möglichst vollständigem Umsatz bei gleichzeitig hoher Umsatzrate und guter Peroxidausbeute abläuft. Der Umsatz sollte dabei nach Möglichkeit so hoch sein, dass auf eine Nachreaktion mit einer wässrigen Hydroxylaminlösung verzichtet werden kann.
- [0012] Überraschend wurde nun gefunden, dass die Aufgabe dadurch gelöst werden kann, dass ein saurer Cokatalysator zusammen mit dem titanhaltigen Katalysator verwendet wird. Insbesondere wurde gefunden, dass sich die Umsatzrate dadurch deutlich verbessern lässt.
- [0013] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Oximen aus Carbonylverbindungen, Wasserstoffperoxid und Ammoniak in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das aus mindestens zwei Komponenten besteht, wobei mindestens eine Komponente aus mindestens einem mikro- oder mesoporösen Feststoff auf Basis von Titan,

DE 100 47 435 A 1

Silizium und Sauerstoff aufgebaut ist, und mindestens eine weitere Komponente aus einem sauren Feststoff, der ein organisches oder anorganisches Trägermaterial enthält, besteht, wobei entweder das Trägermaterial selbst lewis- oder brönstedsaure Eigenschaften besitzt oder entsprechende lewis- oder brönstedsaure funktionelle Gruppen auf das Trägermaterial aufgebracht werden und die Auftragung solcher Gruppen sowohl physikalisch als auch chemisch erfolgen kann. Bevorzugte Katalysatoren auf Basis von Titan, Silizium und Sauerstoff sind Verbindungen mit poröser Struktur, beispielsweise Titansilikalte. Dabei können sowohl mikroporöse als auch mesoporöse Strukturen vorhanden sein. Als nicht limitierende Beispiele für mikroporöse Titansilikalte sind die Typen TS1 und Ti-beta zu nennen. Nicht limitierende Beispiele für mesoporöse Strukturen sind die Titansilikalte der Typen Ti-MCM41 und Ti-HMS.

5

[0014] Als Cokatalystor eignen sich Festkörper, die an der Oberfläche oder in Poren lewis- und/oder brönstedsaure Zentren aufweisen. Als nicht limitierende Beispiele für anorganische Cokatalysatoren seien saure Aluminiumoxide und saure, aktivierte Alumosilikate wie Bentonit, Montmorillonit und Kaolinit genannt. Als nicht limitierende Beispiele für Cokatalysatoren, die auf organische Trägermaterialien aufgebaut sind, seien saure und stark saure Ionenaustauscherharze wie Amberlyst 15 oder Nafion NR50 genannt.

10

[0015] Katalysator und Cokatalysator können jeweils als Feststoff sowohl als Pulver als auch als Formkörper verwendet werden. Das Gewichtsverhältnis zwischen Katalysator und Cokatalysator variiert üblicherweise zwischen 0,1 : 1 und 10 : 1.

15

[0016] Werden Katalysator und/oder Cokatalysator als Formkörper eingesetzt, können optional weitere Komponenten als Zuschlagstoffe vorhanden sein, die im Formkörper als Binder fungieren. Als nicht limitierende Beispiele für solche Komponenten seien neutrale und/oder schwach saure Silikate, Alumosilikate und Tonminerale genannt.

20

[0017] In einer besonders bevorzugten Variante der Erfindung übernimmt ein saurer Feststoff gleichzeitig die Funktionen des Cokatalysators und des Binders für den Titansilikat-Formkörper.

[0018] Selbstverständlich können sowohl der Katalysator als auch der Cokatalysator aus Mischungen von zwei oder mehr Komponenten bestehen.

[0019] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung erlaubt die Ammonoxidation von großen Carbonylverbindungen und bevorzugt von großen cyclischen Ketonen, insbesondere von Ringen mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt von Cyclooctanon und Cyclododecanon, mit Wasserstoffperoxid und Ammoniak.

25

[0020] Die Reaktion verläuft bezüglich der Ammonoxidation von Cycloalkanonen hochgradig selektiv. Bei vollständigen Umsätzen liegt die Selektivität des Oxims nach gaschromatografischer Analyse (GC) von Cyclooctanon und Cyclododecanon jeweils bei über 99%. Wird technisch reines Cyclododecanon eingesetzt, lassen sich als Nebenprodukte im Gaschromatogramm lediglich Spuren von Cyclododecan und Cyclododecanol nachweisen, welche bereits im Cyclododecanon als Verunreinigung vorhanden waren. Als weiteres Nebenprodukt wurde in wenigen Fällen Laurinlactam in Konzentrationen < 0,1% nachgewiesen.

30

[0021] Als Lösemittel dienen Verbindungen, die gegenüber Wasserstoffperoxid und Ammoniak stabil sind und sowohl für die Carbonylverbindung als auch für das gebildete Oxim eine ausreichende Löslichkeit aufweisen. Das Lösemittel kann, muss aber nicht mit Wasser mischbar sein. Vorzugsweise eignen sich als Lösemittel aliphatische, mit Wasser mischbare oder teilweise mischbare Alkohole, ausgewählt aus C₁-C₆-aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isobutanol, tert.-Butanol oder tert.-Amylalkohol. Besonders geeignet sind für die Reaktion mit Cyclododecanon Methanol, Ethanol und tert.-Butanol.

35

[0022] Wasserstoffperoxid wird vorzugsweise als wässrige Lösung in handelsüblichen Konzentrationen (30 bis 70%ig, bevorzugt mindestens 35%ig) eingesetzt. Ammoniak wird entweder als konzentrierte, wässrige Lösung (vorzugsweise ≥ 20%) oder bevorzugt als Gas dem Reaktor zugeführt. Vorteile ergeben sich bei der gasförmigen Dosierung des Ammoniaks und bei hoch konzentrierten Peroxidlösungen aus der geringeren Menge an Wasser, die bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung vom Lösemittel abgetrennt werden muss.

40

[0023] Die Reaktionstemperatur bei der Ammonoxidation liegt zwischen 20°C und 150°C, bevorzugt zwischen 50°C und 120°C und besonders bevorzugt zwischen 60°C und 100°C. Der Reaktor wird dabei entweder bei Normaldruck, definiert als der Druck, der sich durch die Summe der Partialdrücke bei den jeweiligen Reaktionstemperaturen einstellt, oder bei Überdruck, vorzugsweise zwischen 1 und 10 bar, betrieben. Der Überdruck kann mit Ammoniak oder einem Inertgas wie Stickstoff eingestellt werden. Wird der Reaktor verschlossen, steigt der Druck durch Bildung von gasförmigen Zersetzungsprodukten (vor allem Stickstoff) in Nebenreaktionen während der Reaktion langsam an. Vorteilhaft ist es, den Reaktor isobar zu betreiben, indem gasförmige Zersetzungsprodukte über einen leichten Abgasstrom kontrolliert entweichen können und dabei mit entweichender Ammoniak über ein Regelventil nachgedrückt wird.

45

[0024] Im Abgasstrom enthaltenes Ammoniakgas kann durch Kondensation aufgefangen und in den Prozess zurückgeführt werden.

50

[0025] Bei der Ammonoxidationsreaktion können Carbonylverbindung und Wasserstoffperoxid jeweils diskontinuierlich oder kontinuierlich zudosiert werden. Da Zersetzungsreaktionen gemäß Gleichung (3) immer nebenbei auftreten, wird für einen vollständigen Umsatz der Carbonylverbindung ein Überschuss an Peroxidlösung benötigt, welcher durch geeignete Reaktionsführung und die erfahrungsgemäßen Katalysatorsysteme minimiert werden kann. Bei den Versuchen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, zu Beginn der Reaktion entweder die Carbonylverbindung vorzulegen oder sie in äquimolaren Mengen parallel zum Wasserstoffperoxid zu dosieren und den benötigten Überschuss an Peroxid nach beendeter Zugabe der Carbonylverbindung gemäß dem Verbrauch nachzudosieren.

55

60

Beispiele

[0026] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie auf diese einzuschränken. Bei allen Beispielen wurde frischer Katalysator (Titansilikat TS1, Degussa-Hüls AG) eingesetzt. Eine zusätzliche Aktivierung des Katalysators vor der Reaktion erfolgte nicht. Der pulverförmige Katalysator wurde nach der Reaktion über einen Druckfilter abgetrennt und so zurückgewonnen.

65

[0027] Beispiele 1-4 erfolgten in einem temperierten 100 ml-Druckreaktor aus Glas mit Begasungsrührer bei 60°C

DE 100 47 435 A 1

und tert.-Butanol als Lösemittel. Die Reaktion wurde jeweils nach einer Gesamtzeit von etwas über 5 Stunden abgebrochen. Der Cyclododecanon-Umsatz wurde durch GC, der Peroxidgehalt durch Redoxtitration mit Cersulfat bestimmt.

Beispiel 1

5

Vergleichsversuch

[0028] 1,0 g Titansilikat TS1 (Degussa-Hüls AG), 9,1 g Cyclododecanon, 1,5 g Diglyme (Diethylenglykoldimethylether) als interner Standard für die Gaschromatographie und 38,9 g 95 gew.-%iges tert.-Butanol wurden vorgelegt. Der 10 Reaktor wurde mit Ammoniakgas gespült und ein Ammoniaküberdruck von 1,0 bar eingestellt. Nach Erhitzen auf 60°C wurden unter intensivem Rühren innerhalb von 185 Minuten 6,8 g 50,7 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung zudosiert. Nach 2 Stunden Nachreaktion bei 60°C wurde ein Wasserstoffperoxidumsatz von 81% und ein Cyclododecanonumsatz von 70% bestimmt. Als Produkt der Umsetzung von Cyclododecanon wurde durch Gaschromatografie ausschließlich Cyclododecanonoxim gefunden.

15

Beispiel 2

Vergleichsversuch

20 [0029] Der Versuch wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Zusätzlich zum Titansilikat-Katalysator (1,0 g TS1, Degussa-Hüls AG) wurden 1,0 g Kieselgel 60 (Merck) entsprechend DE 195 21 011 A1 vorgelegt. Es wurde ein Wasserstoffperoxidumsatz von 97% und ein Cyclododecanonumsatz von 60% bestimmt. Als Produkt der Umsetzung von Cyclododecanon wurde ausschließlich Cyclododecanonoxim gefunden.

25

Beispiel 3

30 [0030] Der Versuch wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Als Katalysator wurde eine Mischung aus 0,8 g des Titansilikat-Pulverkatalysators (TS1, Degussa-Hüls AG) und 0,2 g Al₂O₃ Pural SB (Condea) eingesetzt. Es wurde ein Wasserstoffperoxidumsatz von 86% und ein Cyclododecanonumsatz von 79% bestimmt. Als Produkt der Umsetzung von Cyclododecanon wurde ausschließlich Cyclododecanonoxim gefunden.

Beispiel 4

35 [0031] Der Versuch wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Es wurden 1,0 g eines Katalysators eingesetzt, der durch Extrudieren des Titansilikat-Pulverkatalysators (TS1, Degussa-Hüls AG) mit 20 Gew.-% Al₂O₃ Pural SB, Trocknen, Calcinieren bei 550°C und Pulverisieren der Extrudate hergestellt wurde. Es wurde ein Wasserstoffperoxidumsatz von 97% und ein Cyclododecanonumsatz von 84% bestimmt. Als Produkt der Umsetzung von Cyclododecanon wurde ausschließlich Cyclododecanonoxim gefunden.

40 [0032] Die Beispiele 5 bis 11 zeigen die vollständige Umsetzung von Cyclododecanon unter optimierten Reaktionsbedingungen bei 80°C in Ethanol als Lösemittel. Die Versuche erfolgten in einem temperierten 1,6 l-Druckreaktor aus Glas mit Gaseinleitungsrührer (500 U/min) und Druckregler. Über einen Probennehmer wurden in regelmäßigen Abständen Proben aus der Reaktionsmischung entnommen und analysiert. Der Umsatz an Cyclododecanon wurde durch Gaschromatografie, Wasserstoffperoxid durch Redoxtitration bestimmt.

45

Beispiel 5

Vergleichsbeispiel, V

50 [0033] 2,5 g Katalysator (TS1, Degussa-Hüls AG) wurden bei 40°C in einer Lösung von 62,7 g (344 mmol) Cyclododecanon in 488 g Ethanol suspendiert. Der Reaktor wurde auf 80°C erwärmt und auf 0,1 bar entspannt. Anschließend wurde Ammoniakgas bis auf einen Druck von 1,6 bar aufgedrückt. Dabei wurden 13 g (765 mmol) Ammoniak zugegeben. Dies entspricht 2,2 Mol-Äquivalenten bezogen auf Cyclododecanon. Während der Reaktion wurde der Druck über einen leichten Abgasstrom konstant gehalten. Mit entwichenes Ammoniakgas (ca. 2 g/4 h) wurde nachdosiert. Innerhalb von 2 Stunden wurden 2,04 Äquivalente (702 mmol) Wasserstoffperoxid als wässrige Lösung (50,4 gew.-%ig) zudosiert.

55 Nach beendeter Peroxidzugabe ließ man die Reaktionsmischung noch 120 Minuten nachreagieren.

[0034] Nach 240 Minuten betrug der Umsatz 99,80%. Es wurden 1,96 Äquivalente H₂O₂ verbraucht. Dies entspricht einer Peroxidselektivität von 50,9%. Weitere Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Beispiel 6

60

[0035] Der Versuch wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 2,5 g Titansilikat (TS1, Degussa-Hüls AG) und 1,25 g Aluminiumoxid (Aldrich, aktiviert, sauer, ~150 mesh, CAMAG 504-C-I. Oberfläche 155 m²/g) als Cokatalysator verwendet. Innerhalb von 2 Stunden wurden 1,99 Äquivalente H₂O₂ dosiert. Nach 240 Minuten betrug der Umsatz 99,77%. Es wurden 1,91 Äquivalente H₂O₂ verbraucht. Dies entspricht einer Peroxidselektivität von 52,2%. Weitere Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

DE 100 47 435 A 1

Beispiel 7

[0036] Der Versuch wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 2,5 g Titansilikatit (TS1, Degussa-Hüls AG) und 2,5 g Aluminiumoxid (Aldrich, wie Beispiel 6) als Cokatalysator verwendet. Innerhalb von 2 Stunden wurden 1,88 Äquivalente H₂O₂ dosiert. Nach 240 Minuten betrug der Umsatz 99,76%. Es wurden 1,76 Äquivalente H₂O₂ verbraucht. Dies entspricht einer Peroxidselektivität von 56,7%. Weitere Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

5

Beispiel 8

[0037] Der Versuch wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 2,5 g Titansilikatit (TS1, Degussa-Hüls AG) und 5,0 g Aluminiumoxid (Aldrich, wie Beispiel 6) als Cokatalysator verwendet. Innerhalb von 2 Stunden wurden 2,04 Äquivalente H₂O₂ dosiert. Nach 240 Minuten betrug der Umsatz 99,85%. Es wurden 1,96 Äquivalente H₂O₂ verbraucht. Dies entspricht einer Peroxidselektivität von 51,0%. Weitere Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

10

Beispiel 9

15

[0038] Der Versuch wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 2,5 g Titansilikatit (TS1, Degussa-Hüls AG) und 2,5 g Montmorillonit (Engelhard, aktiviert, sauer, BET-Oberfläche 300 m²/g) als Cokatalysator verwendet. Innerhalb von 2 Stunden wurden 2,04 Äquivalente H₂O₂ dosiert. Nach 240 Minuten betrug der Umsatz 98,73%. Es wurden 1,99 Äquivalente H₂O₂ verbraucht. Dies entspricht einer Peroxidselektivität von 49,8%. Weitere Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

20

Beispiel 10

25

[0039] Der Versuch wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 2,5 g Titansilikatit (TS1, Degussa-Hüls AG) und 2,5 g Nafion NR 50 (Fluka) als Cokatalysator verwendet. Innerhalb von 2 Stunden wurden 2,04 Äquivalente H₂O₂ dosiert. Nach 240 Minuten betrug der Umsatz 99,84%. Es wurden 1,94 Äquivalente H₂O₂ verbraucht. Dies entspricht einer Peroxidselektivität von 51,5%. Weitere Ergebnisse sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

30

Beispiel 11

35

Vergleichsbeispiel, V

[0040] Der Versuch wurde analog zu Beisp. 5 durchgeführt. Es wurden 2,5 g Titansilikatit (TS1, Degussa-Hüls AG) und 2,5 g amorphes Siliziumdioxid (Kieselgel, Merck) als Cokatalysator verwendet. Innerhalb von 2 Stunden wurden 2,04 Äquivalente H₂O₂ dosiert. Nach 4 Stunden betrug der Umsatz 99,79%. Es wurden 1,98 Äquivalente H₂O₂ verbraucht. Dies entspricht einer Peroxidselektivität von 50,4%. Weitere Ergebnisse sind in den Tab. 1 und 2 aufgeführt.

40

Tabelle 1

45

Umsatz CDON über die Reaktionszeit

50

Beispiel Nr. (Cokatalysator)	60 Min [%]	120 Min [%]
5 (ohne) (V)	49,27	83,33
6 (1,25 g Aluminiumoxid)	55,58	95,27
7 (2,5 g Aluminiumoxid)	58,38	92,50
8 (5,0 g Aluminiumoxid)	60,80	93,35
9 (2,5 g Montmorillonit)	56,41	93,86
10 (2,5 g Nafion)	56,77	88,35
11 (2,5 g Kieselgel)(V)	50,34	85,82

55

60

65

DE 100 47 435 A 1

Tabelle 2

Umsatzrate Oximbildung

Beispiel Nr. (Cokatalysator)	Umsatzrate nach 60 Min [mg Oxim/(g TS1•Min)]
5 (ohne) (V)	222,9
6 (1,25 g Aluminiumoxid)	251,5
7 (2,5 g Aluminiumoxid)	264,1
8 (5,0 g Aluminiumoxid)	275,1
9 (2,5 g Montmorillonit)	255,2
10 (2,5 g Nafion)	256,8
11 (2,5 g Kieselgel) (V)	227,8

Beispiel 12

Vergleichsbeispiel

[0041] Der Versuch wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Anstelle von Cyclododecanon wurden 43,67 g (346 mmol) Cyclooctanon vorgelegt. Innerhalb von 2 Stunden wurden 2,04 Äquivalente H₂O₂ dosiert, anschließend wurde 1 Stunde nachgerührt. Nach 60 Minuten waren 63,6% Cyclooctanon zu Cyclooctanon-Oxim umgesetzt, dies entspricht einer Umsatzrate von 207,20 mg Oxim/(g TS1 · Min). Nach 180 Minuten betrug der Umsatz 99,7%. 1,99 Äquivalente H₂O₂ wurden insgesamt verbraucht. Dies entspricht einer Peroxidselektivität von 50,1%.

Beispiel 13

[0042] Der Versuch wurde analog zu Beispiel 12 durchgeführt. Es wurden zusätzlich 2,5 g Aluminiumoxid (Aldrich, wie Beispiel 6) als Cokatalysator eingesetzt. Nach 60 Minuten waren 71,9% Cyclooctanon zu Cyclooctanon-Oxim umgesetzt, dies entspricht einer Umsatzrate von 234,3 mg Oxim/(g TS1 · Min). Nach 180 Minuten betrug der Umsatz 100%. 2,01 Äquivalente H₂O₂ wurden insgesamt verbraucht. Dies entspricht einer Peroxidselektivität von 49,8%.

Beispiel 14

[0043] Versuch 13 wurde wiederholt. Innerhalb von 2 Stunden wurden 1,51 Äquivalente H₂O₂ dosiert, anschließend wurde 1 Stunde nachgerührt. Nach 180 Minuten betrug der Umsatz 99,7 %. 1,50 Äquivalente H₂O₂ wurden verbraucht. Dies entspricht einer Peroxidselektivität von 66,5%.

Beispiel 15

Festbettreaktor

[0044] Der Versuchsaufbau aus Beispiel 5 wurde um einen Festbettreaktor mit Umwälzpumpe (150 ml/min) ergänzt. Als Festbettkatalysator wurden 30 g Formkörper (Granulat, 1 mm Durchmesser) verwendet, hergestellt im Extruder analog zu Beispiel 4 aus 50 Gew.-% Titansilikat (TS1, Degussa-Hüls AG) und 50 Gew.-% Aluminiumoxid Pural SB.

[0045] Die Reaktion erfolgte bei 80°C und konstantem Druck von 1,6 bar analog zu Beispiel 5. 62,7 g Cyclododecanon wurden in 488 g Ethanol vorgelegt. Wasserstoffperoxid (50 gew.-%ige wässrige Lösung) wurde vor dem Festbettreaktor in den Umlaufreaktor eingespeist. Innerhalb von 4 Stunden wurden 1,94 Äquivalente Wasserstoffperoxid zudosiert, nach beendeter Peroxidzugabe wurde noch 1 Stunde nachgerührt.

[0046] Der Umsatz an Cyclododecanon betrug nach 300 Minuten 99,7% bei einem Peroxidverbrauch von 1,90 Äquivalenten. Dies entspricht einer Peroxidselektivität von 52,5%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Oximen aus Carbonylverbindungen, Wasserstoffperoxid und Ammoniak in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das aus mindestens zwei Komponenten besteht, wobei als Katalysator mindestens eine Komponente aus mindestens einem kristallinen mikro- oder mesoporösen Feststoff auf Basis von Titan, Silizium und Sauerstoff aufgebaut ist, und als Cokatalysator mindestens eine weitere Komponente aus einem sauren Feststoff, der ein organisches oder anorganisches Trägermaterial enthält, besteht, wobei entweder das Trägermate-

DE 100 47 435 A 1

rial selbst lewis- oder brönstedsaure Eigenschaften besitzt oder entsprechende lewis- oder brönstedsaure funktionelle Gruppen auf das Trägermaterial aufgebracht werden und die Auftragung solcher Gruppen physikalisch oder chemisch erfolgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonylverbindung ein cyclisches Keton mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen ist. 5

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonylverbindung Cyclooctanon oder Cyclo- 10 dodecanon ist.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein organisches Lösemittel verwendet wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösemittel ein mit Wasser mischbarer oder teilweise mischbarer Alkohol, ausgewählt aus der Gruppe der C₁-C₆-aliphatischen oder cycloaliphatischen Monoalkohole, ist. 10

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol Methanol, Ethanol oder tert.-Butanol ist.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur 20°C bis 150°C beträgt. 15

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck 1 bis 10 bar beträgt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Ammoniak gasförmig in den Reaktor eingespeist wird. 20

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Wasserstoffperoxid als mindestens 35 gew.-%ige Lösung eingesetzt wird.

11. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein Ti- 20
tansilikat verwendet wird.

12. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Cokatalysator ein saurer, anorganischer Feststoff auf Basis von Aluminiumoxid oder Alumosilikat verwendet wird.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Cokatalysator ein organi- 25
scher Feststoff auf Basis saurer oder stark saurer Ionenaustauscher verwendet wird.

14. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis Katalysator zu Cokatalysator 0,1 : 1 bis 10 : 1 beträgt.

15. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Katalysator und Coka- 30
talisator in Pulverform eingesetzt werden.

16. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Katalysator und Coka-
talisator als Formkörper eingesetzt werden. 35

17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass ein Formkörper eingesetzt wird, bei dem der Co-
katalysator gleichzeitig auch als Binder des Formkörpers fungiert.

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -